

(19) Patent Office of Japan (JP) (11) Publication of Patent Application

(51) JAPANESE PATENT REPORT (A)

Showa 54-108299

(51) Int. CL. 2 Japanese Classification (43) Publication: Showa 54 (1979) 8/24

H 01 G 7/02 62 C 0

Internal Control Number 2112-5E

Number of claims of the invention: 1

Verification Request: Not requested

Number of pages (total of 4)

(54) Electret

(21) Filed Number: Application Showa 53-14126

(22) Filed Date: Showa 53 (1978) 2/13

(71) Patent Assignee: Mitsui Petro-Chemical Company

JP 54-108299

[Note: Names, addresses, company names and brand names are translated in the most common manner. Japanese language does not have singular or plural words unless otherwise specified by a numeral prefix or a general form of plurality suffix.]

Description of the Invention

1. Name of the Invention

Electret

2. Scope of the Claims

- (1) Electret, which is obtained by the electretization of polyolefin, which has been modified by at least one type or more of monomers selected from the group of unsaturated carboxylic acids or their derivative compounds.

3. Detailed Explanation of the Invention

The present invention is an invention about an electret with improved electrical charge long term holding properties. Electrets have been used in microphones, speakers, cartridges etc., audio elements, and applications in friction measurements, deformation measurements, etc., measurement elements, non-contact point switches, dust-proof filters, etc., memory elements etc., have been investigated. Also, in recent years, the application of the polymer electret films for temporary bone increase etc., medical field applications, has expanded.

In the past as the electret base (substrate) material, polyethylene, polypropylene, poly-4-methyl -1- pentene, etc., polyolefin type resins have been studied, however, because of the fact that their polarization decreases relatively quickly, their practical usefulness properties have been poor.

The present invention is an invention where studies with a goal of improving the electrical charge long term holding properties, have been conducted, and as a result from that, it is an invention about the material which allowed the achievement of this goal, which is an electret, obtained by the electretization of polyolefin, which has been modified by at least one type or more of monomers selected from the group of unsaturated carboxylic acids or their derivative compounds.

The modified polyolefin used as the electret substrate material according to the present invention can be obtained as at least one type or more of monomers selected from the

group of unsaturated carboxylic acids or their derivative compounds, is compounded to the raw material polyolefin, or then it is heated, etc., and by that one part or all of the raw material polyolefin is graft copolymerized.

As the raw material polyolefin, there are the ethylene, propylene, butene, iso-butene, pentene, iso-pentene, 4-methyl-1-pentene, etc., α -olefin homopolymer materials, and the copolymer materials obtained from two or more types of these materials, for example, there are the following materials: polyethylene, polypropylene, poly-1-butene, poly-4-methyl-1-pentene, ethylene-propylene copolymer material, ethylene-butene copolymer material, ethylene-4-methyl-1-pentene copolymer material, propylene-1-butene copolymer material, 4-methyl-1-pentene-1-decene copolymer material, etc., and then, there are the copolymer materials, obtained from the α -olefins and another polymerizable monomer material, for example, vinyl acetate, vinyl propionate, etc., unsaturated esters of carboxylic acids or their saponified compounds, acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid etc., unsaturated carboxylic acids or their anhydrides, esters, amides, imides, chlorides etc., monomers, butadiene, dicyclopentadiene, ethylidene norbornene, etc., conjugated or non-conjugated diene monomers etc., and it is also possible to use mixed materials obtained from two or more types of these materials.

As the unsaturated carboxylic acid, which is used for the modification of the raw material polyolefin, there are the following materials: acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, etc., and also, as the derivative materials of these unsaturated carboxylic acids, there are the following materials – acid anhydrides, esters, amides, imides, metal salts etc., for example, it is possible to use maleic acid anhydride, citraconic acid anhydride, itaconic acid anhydride, himic acid anhydride (5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid anhydride material), tetrahydro anhydrous phthalic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate, butyl acrylate, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, maleic acid monomethyl ester, maleic acid diethyl ester, acrylamide, maleic acid monoamide, maleic acid diamide, maleic acid-N-monoethyl amide, maleic acid-N,N-diethyl amide, maleic acid-N-monobutyl amide, maleic acid-N,N-dibutyl amide, fumaric acid monoamide, fumaric acid diamide, fumaric acid-N-monomethyl amide, fumaric acid-N,N-diethyl amide, fumaric acid-N-monobutyl amide, fumaric acid-N,N-dibutyl amide, maleimide, N-butyl maleimide, N-phenyl maleimide, etc., and these can be used individually as one type compound or they can be used as a combination of two or more types of materials.

As the method for the modification of the raw material polyolefin by the above described monomer material, it is possible to use the different types of well-known methods. For example, there is the method where the raw material polyolefin and the monomer are mixed with or without the presence of a solvent agent, or under heat, or there is the method where by heating with or without the addition of a radical polymerization initiation agent the material is heated and by that the monomer is graft copolymerized onto one part or all of the raw material polyolefin; and it is also a good option if during the reaction, there is also another vinyl monomer such as styrene, etc. present.

The concentration of the monomer material in the modified polyolefin material can have different values, however, especially, it is preferred to be within the range from 10^{-4} to 100 weight %, and the optimum range is from 10^{-2} to 10 weight %. From manufacturing technology point of view it is preferred that in advance a modified polyolefin material with a concentration from 10^{-2} to 50 weight %, is prepared, and after that, this modified polyolefin material is mixed with non-modified polyolefin material, and the desired modified polyolefin material is obtained; however, there is no problem if from the beginning the predetermined amount of monomer material is compounded into the polyolefin material.

Also, the modified polyolefin material can be preferably compounded into different raw material polyolefins. Namely, polyethylene wax, modified polyethylene wax, modified low density polyethylene, modified polypropylene with relatively high monomer concentration, can also be compounded correspondingly into poly-4-methyl-1-pentene, high density polyethylene etc. Here, regarding the wax material, it is a polymer material where the viscosity average molecular weight is from 400 to 15,000, the cure degree (IIS-K-2530 penetrometer) is from 0 to 50.

It is also a good option if polyamide, polyester, polycarbonate, ionomer resin, polyvinyl acetate, polystyrene, ABS resin, acrylic resin, vinyl chloride resin, petrol resin, rosine, natural rubber, fluorinated resin, etc., are also contained in the modified polyolefin material, depending on the requirements. Also, depending on the requirements, and to the extent that the properties of the modified polyolefin material are not hindered, it is possible to compound other additives, like for example, process oil, plasticizer, organic or inorganic filler material, dye material, pigment material, seeding agent, die release agent, flame retardant agent, electrical voltage stabilization agent, anti-oxidation agent, ultraviolet light absorbing agent, etc. As examples of those, there are the following materials: magnesium oxide, magnesium hydroxide, talc, barium sulfate, gypsum, calcium carbonate, magnesium carbonate, clay, silica, hydrotalcite, titania, mica, glass power material, glass fiber, wood powder, Vinyon fiber, synthetic wood fiber, etc. These additives can be compounded prior to or after the modification of the polyolefin material.

The modified polyolefin can be electretized according to the different method that are well-known from the previous technology, for example, according to the thermal electretization method, the radio-electretization method, the mechano-electretization method, etc.

The electret according to the present invention is formed in a fiber shape, film shape, tubular shape, fine pipe shape, etc., different shapes, or then it can be made into woven or nonwoven fabric material, and also, it can be used as a stacked layer or cover layer for other resins. The electretization can be conducted at the same time as each of the stages of these forming processes, and also, depending on the target, it can be conducted before or after these processes.

Because of the fact that the electret according to the present invention has improved electrical charge long term holding properties, it can be used in a wide range of

applications, beginning with microphones etc., audio elements, measurement elements, different types of filters, memory elements, then medial field applications, etc.

Here below, practical implementation examples are presented.

Reference Example 1

High-density polyethylene (HDPE) with a melt flow index (MI) of 0.9, density of 0.954 g/cm³, was used and a 50 micron thick T-die film was formed.

This film was placed in the space between a pair of electrodes, and a direct current voltage of 0 kV was applied, and after that it was heated from room temperature to a temperature of 120°C, and after 2 minutes the heating was terminated, and it was coercively cooled, and after that the application of the direct current electric voltage was terminated, and an electret was manufactured.

The surface electric potential of this electret was -1800V, immediately after the manufacture, and especially, after this was stored for a period of 7 days in an air environment at a temperature of 250°C and relative humidity, RH, of 60 ~ 70 %, it became almost zero.

The surface electric potential was measured by a rotary sector type surface electric potentiometer.

Reference Example 2

Isotactic polypropylene (PP), with an MI of 7, and a density of 0.91 g/cm³, was formed into a 50 micron thick T-die film.

This film was electretized the same way as described according to the above Reference Example 2, and its surface electric potential was measured. The results are shown according to the presented in Table 1.

Practical Example 1

5 weight % of acrylic acid grafted PP, obtained as 7 weight % of acrylic acid was grafted onto the PP used according to the above Reference Example 2, and 95 weight parts of non-modified polypropylene (PP), were mixed, and at a temperature of 220°C this was granulated, and after that it was formed into a 50 micron thick T-die film material.

Relative to this film material, the same way as described in the above Reference Example 1, electretization and surface electric potential measurements, were conducted. The results are shown according to the presented in Table 1.

Practical Examples 2 ~ 20

Non-modified polyolefin (non-modified PO) and modified polyethylene (modified PO) were mixed according to the cases shown in Table 1, and the same processes were conducted as described in the Practical Example, and the obtained results are shown according to the presented in Table 1.

Table 1

Headings in Table 1:

1. Reference Examples, 2. Practical Examples, 3. non-modified PO, 4. Modified PO, 5. type, 6. blend weight ratio, 7. type, 8. graft ratio, 9. blend weight ratio (non-modified PO/ modified PO), 10. surface electric potential, 11. directly after application, 12. after 7 days, 13. acrylic acid grafted PP, 14. methacrylic acid grafted HDPE, 15. maleic acid grafted PP, 16. anhydrous maleic acid grafted HDPE, 17. fumaric acid grafted PP, 18. anhydrous itaconic acid grafted PP, 19. anhydrous citraconic acid grafted PP, 20. himic acid grafted PP, 21. tetrahydro anhydrous phthalic acid grafted PP, 22. methyl acrylate grafted PP, 23. methyl methacrylate grafted PP, 24. acrylamide grafted PP, 25. methacrylate amide grafted PP, 26. maleinic acid amide grafted PP, 27. fumaric acid amide grafted PP, 28. sodium acrylate grafted PP, 29. Zn acrylate grafted PP.

Headings in Table 1 Continuation:

1 ~ 12 are the same as in the above, 30. maleimide grafted PP, 31. N-phenyl maleimide grafted PP, 32. glycidyl methacrylate grafted PP.

(Remarks)

HDPE – high density polyethylene

PP – polypropylene

Graft ratio – the weight % of the graft copolymerized monomer material contained in the modified PO material.

Patent Assignee: Mitsui Petro-Chemical Company

Translated by Albena Blagev ((651) 735-1461 (h), (651) 704-7946 (w))

03/25/02

⑬日本国特許庁(JP)

⑭特許出願公開

⑯公開特許公報 (A)

昭54—108299

⑰Int. Cl.²
H 01 G 7/02

識別記号 ⑱日本分類
62 C 0

庁内整理番号 ⑲公開 昭和54年(1979)8月24日
2112—5E

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

①エレクトレット

②特 願 昭53—14126
②出 願 昭53(1978)2月13日
⑦発 明 者 山崎和之
岩国市室の木町一丁目2番3号
同 母里昭一
岩国市室の木町一丁目2番7号
同 吉田実
大竹市新町二丁目12番11号
同 品川武久
堺市大美野91番地

⑦発 明 者 渡辺卓二
大阪市住吉区苅田町九丁目21番
地
同 高比良孝
奈良市鶴舞東町1番48号
⑩出 願 人 三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2
番5号
同 新田ベルト株式会社
大阪市博労町四丁目30番地
⑭代 理 人 弁理士 山口和

明 細 書

1. 発明の名称

エレクトレット

2. 特許請求の範囲

- (1) 不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれる少なくとも1種以上のモノマーで変性されたポリオレフィンをエレクトレット化してなるエレクトレット。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電荷の長期保持性の改良されたエレクトレットに関する。エレクトレットは、マイクロホン、スピーカー、カートリッジなどの音響素子に用いられており、振動計、ひずみ計などの計測素子、無接点スイッチ、防塵フィルターなど、メモリー素子などへの応用も試みられている。また近年ポリマーエレクトレットフィルムが仮骨増殖に試用されるなど医療分野への用途も拡がっている。

従来からエレクトレットの基材として、ポ

リエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどのポリオレフィン系樹脂が検討されているが、その分極が比較的遅やかに減衰するため、その実用性は乏しい。

本発明は、エレクトレットの電荷の長期保持性を改良することを目的として検討した結果、到達したものであり、不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれる少なくとも1種以上のモノマーで変性されたポリオレフィンをエレクトレット化してなるエレクトレットに関する。

本発明のエレクトレットの基材として用いられる変性ポリオレフィンは不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれた少なくとも1種以上のモノマーを原料ポリオレフィンに配合して、あるいはさらに加熱などによつて原料ポリオレフィンの一部または全部にグラフト共重合することによつて得られる。

原料ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブテン、ペンテン、イソペンテン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンの単

独重合体、2種以上の共重合体があり、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、4-メチル-1-ペンテン-1-デセン共重合体などがあり、さらに α -オレフィンと他の重合性単量体、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸の不飽和エステルもしくはそのケン化物、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸もしくはその無水物、エステル、アミド、イミド、クロリドなどのモノマー、ブタジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどの共役もしくは非共役ジエンモノマーなどとの共重合体があり、これらは2種以上の混合物でもよい。

原料ポリオレフィンの変性に用いられる不飽和カルボン酸にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などがあり、また不飽和カルボン酸の誘導体には酸無水物、エステ

-3-

方法には、公知の種々の方法を採用することができる。たとえば原料ポリオレフィンとモノマーを溶媒の存在下または不存在下で、あるいは加熱下で混合する方法、またはラジカル開始剤を添加してまたは添加せずに加熱することによつて、原料ポリオレフィンの一部または全部にモノマーをグラフト共重合する方法があり、反応に際しては、スチレンのような他のビニルモノマーを共存させてもよい。

変性ポリオレフィン中のモノマー濃度は種々の値をとり得るが、とくに 10^{-4} ないし100重量%とすることが好ましく、 10^{-2} ないし10重量%が最適である。工業的製造上からは予めモノマー濃度 10^{-2} ないし50重量%の変性ポリオレフィンを製造しておき、次に未変性のポリオレフィンにこの変性ポリオレフィンを混合して変性ポリオレフィンとすることが好ましいが、最初からポリオレフィンに所定のモノマーを配合してもさしつかえない。

また変性ポリオレフィンを異種の原料ポリオレ

特開昭54-103299(2)
 ル、アミド、イミド、金属塩などがあり、たとえば無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水ハイミツク酸(5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物)、テトラヒドロ無水フタル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、アクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、マレイン酸-N-モノエチルアミド、マレイン酸-N,N-ジエチルアミド、マレイン酸-N-モノブチルアミド、マレイン酸-N,N-ジブチルアミド、フマル酸モノアミド、フマル酸ジアミド、フマル酸-N-モノエチルアミド、フマル酸-N,N-ジエチルアミド、フマル酸-N-モノブチルアミド、フマル酸-N,N-ジブチルアミド、マレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド等をあげることができ、これらは1種あるいは2種以上併用することもある。

原料ポリオレフィンを上記モノマーで変性する

-4-

フィンに配合することも好ましく行われる。すなわちモノマー濃度の比較的高い変性ポリエチレンワックス、変性ポリプロピレンワックス、変性低密度ポリエチレン、変性ポリプロピレンなどをそれぞれ、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、高密度ポリエチレンなどに配合するとも行われる。ここでワックスとは、粘度平均分子量400ないし15000、硬度(IIS-K-2530針入度)0ないし50の重合体である。

変性ポリオレフィンには、必要に応じてポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、アイオノマー樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ABS樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、石油樹脂、ロジン、天然ゴム、フッ素樹脂等が含まれていてもよい。また変性ポリオレフィンの特性を害さない限り、必要に応じて他の添加物、たとえばプロセス油、可塑剤、有機または無機充填剤、染料、顔料、造核剤、離型剤、難燃剤、電圧安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などが配合される。これらの例としては酸化マグネシウム、水酸化マグネ

シウム、タルク、硫酸バリウム、石コウ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレイ、シリカ、ハイドロタルサイト、チタニア、雲母、ガラス粉、ガラス繊維、木粉、ビニロン繊維、合成木材繊維などがある。これらの添加物は、ポリオレフィンの変性前あるいは変性後に配合される。

変性ポリオレフィンは従来公知の種々の方法、たとえば熱エレクトレット法、エレクトロエレクトレット法、ラジオエレクトレット法、メカノエレクトレット法などの方法でエレクトレット化される。

本発明のエレクトレットは、繊維状、フィルム状、チューブ状、細管状などの形状に成形して、あるいはさらに織布、不織布として、また他の樹脂と積層あるいは被覆層として用いることができる。エレクトレット化はこれら成形の各段階と同時に、また目的に応じてその前後に行われる。

本発明のエレクトレットは電荷の長期保存性が改良されているため、マイクロホンなどの音響素子をはじめ、計測素子、各種フィルター、記憶素

-7-

比較例 2

MI 7、密度 0.91 g/cm^3 のアイソタクチックポリプロピレン(PP)を厚さ 50μ のT-ダイフィルムに成形した。

このフィルムを比較例1と同様にエレクトレット化して、その表面電位を測定した。結果を第1表に示す。

実施例 1

比較例2で用いたPPにアクリル酸を7重量%グラフト共重合したアクリル酸グラフトPP 5重量部と未変性ポリプロピレン(PP) 95重量部を混合し、 220°C で造粒後、厚さ 50μ のT-ダイフィルムに成形した。

このフィルムについて比較例1と同様にエレクトレット化および表面電位の測定をした。結果を第1表に示す。

実施例 2~20

未変性ポリオレフィン(未変性PO)および変

-9-

特開 昭54-108299(3)

子、さらに医療分野など広い用途に使用される。

以下実施例を示す。

比較例 1

メルトフローインデックス(MI)0.9、密度 0.954 g/cm^3 の高密度ポリエチレン(HDPE)を用いて厚さ 50μ のT-ダイフィルムを成形した。

このフィルムを一对の電極間に介在させ、直流電圧 $\ominus 10 \text{ KV}$ を印加した後、室温から 120°C に加熱し、2分後加熱を止め、室温に強制冷却した後、直流電圧の印加を止めエレクトレットを製作した。

このエレクトレットの表面電位は製造直後 -1800 V であり、これを更に 250°C 、 $60 \sim 70\%$ RH の雰囲気中7日間放置した後にはほとんど零になつていた。

ただし表面電位は回転セクター型表面電圧計で測定した。

-8-

性ポリオレフィン(変性PO)を第1表に示した場合について実施例1と同様に行つた結果を第1表に示す。

-465-

-10-

第 1 表

	未 変 性 P O		変 性 P O		ブレンド重量比 (未変性P O/ 変性P O)	表 面 電 位 (V)	
	種 類	ブレンド重量比	種 類	グラフト率		印加直後	7 日後
比較例 1	HDPE	—	—	—	—	-1800	0
" 2	PP	—	—	—	—	-4150	-1350
実施例 1	PP	—	アクリル酸グラフトPP	7	95/5	-4600	-3900
" 2	PP/HDPE	83/10	メタクリル酸グラフトHDPE	5	93/7	-4100	-3300
" 3	PP	—	マレイン酸グラフトPP	3	94/6	-4900	-4000
" 4	PP	—	無水マレイン酸グラフトHDPE	6	95/5	-4700	-4000
" 5	PP	—	フマル酸グラフトPP	6	95/5	-4900	-4200
" 6	PP	—	無水イタコン酸グラフトPP	3	90/10	-4600	-4100
" 7	PP/HDPE	72/15	無水シトラコン酸グラフトPP	2	87/13	-4300	-3400
" 8	PP	—	ハイミツク酸グラフトPP	1	85/15	-4900	-4100
" 9	PP	—	テトラヒドロ無水フタル酸グラフトPP	3	85/15	-4500	-3800
" 10	PP/HDPE	80/5	アクリル酸メチルグラフトPP	8	85/15	-3500	-2100
" 11	PP	—	メタクリル酸メチルグラフトPP	7	85/15	-3500	-2700
" 12	PP	—	アクリルアミドグラフトPP	4	90/10	-3800	-2500
" 13	PP	—	メタクリル酸アミドグラフトPP	6	88/12	-3700	-2600
" 14	PP	—	マレイン酸アミドグラフトPP	6	88/12	-4600	-3700
" 15	PP	—	フマル酸アミドグラフトPP	6	86/14	-3300	-2300
" 16	PP	—	アクリル酸NaグラフトPP	7	95/5	-4000	-3400
" 17	PP	—	アクリル酸ZnグラフトPP	7	94/6	-4800	-4200

-11-

第 1 表 (つづき)

	未 変 性 P O		変 性 P O		ブレンド重量比 (未変性P O/ 変性P O)	表 面 電 位 (V)	
	種 類	ブレンド重量比	種 類	グラフト率		印加直後	7 日後
実施例 18	PP	—	マレイミドグラフトPP	2	90/10	-4600	-3900
" 19	PP	—	N-フェニルマレイミドグラフトPP	1	85/15	-4700	-4000
" 20	PP	—	メタクリル酸グリシジルグラフトPP	3	92/8	-4600	-3900

(注) HDPE——高密度ポリエチレン

PP——ポリプロピレン

グラフト率—変性P O中にグラフト共重合されているモノマーの重量%

出 願 人 新田ベルト株式会社
三井石油化学工業株式会社
代 理 人 山 口 和

